

PCT/JP01/06498

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.07.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 8月 2日

REC'D 18 SEP 2001
WIPO PCT

出願番号
Application Number:

特願2000-234182

出願人
Applicant(s):

三井化学株式会社

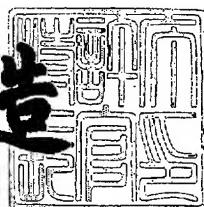
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月 31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3077013

特2000-234182

【書類名】 特許願

【整理番号】 YOA758-010

【提出日】 平成12年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内

【氏名】 丹 淳二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三井化学株式会社内

【氏名】 脇村 和生

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

【氏名】 大淵 省二

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

特2000-234182

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

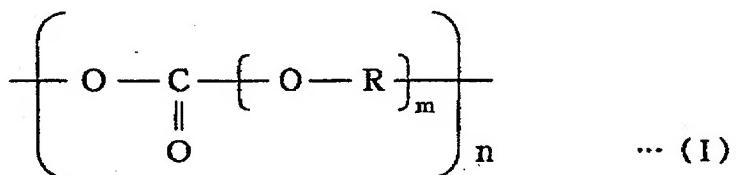
【発明の名称】 樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】

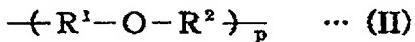
(A) 生分解性を有する脂肪族ポリエステル：5～95重量部と
(B) 下記式(I)で表されるポリアルキレンカーボネート：95～5重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)と
からなることを特徴とする樹脂組成物；

【化1】



[Rは、エチレン基、プロピレン基および一般式(II)]

【化2】



(ただし、R¹およびR²は、同一または異なる炭素数2～6個のアルキレン基を表し、pは1～15の整数を表す)

で表される基から選ばれる少なくとも1種の基であり、

mは、1～15の整数を表し、

nは、3～15、000の整数を表す。】。

【請求項2】

生分解性を有する脂肪族ポリエステル(A)が、脂肪族ヒドロキシカルボン酸の重合体であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

生分解性を有する脂肪族ポリエステル(A)が、ポリ乳酸系樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、脂肪族ポリエステルとポリアルキレンカーボネートとからなる樹脂組成物に関する。詳しくは、本発明は、脂肪族ポリエステルとポリアルキレンカーボネートとからなり、柔軟性、透明性、耐熱性およびガスバリア性などの特性に優れ、使用後に自然環境下で分解性を有する樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

一般に、柔軟性を有し、透明性と耐熱性が優れる樹脂としては、軟質ポリ塩化ビニル、軟質ポリ塩化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の樹脂が知られている。

しかしながら、これらの樹脂は、使用後廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、自然環境下で殆ど分解されないために、埋設処理しても、半永久的に地中に残留する。また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起こっている。

【0003】

一方、生分解性を有する樹脂として、ポリ乳酸及びポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルとのコポリマー（以下、ポリ乳酸類という。）、脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導されるポリエステル等が開発されている。

これらの樹脂の中には、動物の体内で数ヶ月から1年以内に100%生分解し、又は、土壤や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅するものがある。さらに、生分解性を有する樹脂の分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

【0004】

これらの生分解性を有する樹脂のうち、特にポリ乳酸類は、近年、原料であるL-乳酸が発酵法により大量かつ安価に製造されるようになってきたこと、剛性が強いという優れた特徴を有すること等により、その利用分野の拡大が期待されている。

しかしながら、ポリ乳酸類を、通常の押出成形等により成形加工することによ

り得られた容器や包装材は、剛性には優れるものの、柔軟性に乏しく、ポリ乳酸類は、チューブやラップフィルムなど柔軟性を特徴とする包装材料用途には適していない。

【0005】

ポリ乳酸類に柔軟性を付与する技術としては、一般に樹脂を軟質化する技術と同様に、可塑剤を添加する方法、軟質ポリマーをブレンドする方法、他のモノマーを共重合させる方法などが考えられる。

しかしながら、可塑剤を添加する場合には、可塑剤が経時にブリードアウトし、べたつきや透明性低下などの品質低下を生じやすく、また、ガスバリア性、保香性などの物性が低下しやすいという問題がある。また、軟質ポリマーとブレンドする場合には、必ずしも相溶性がよくないため、透明性が低下しやすいという問題がある。さらに、他のモノマーを共重合させる方法は、調製に大掛かりな反応装置を用いる必要があり、反応に長時間を要するため、簡便な方法ではないという問題がある。

【0006】

このため、ポリ乳酸類などの生分解性を有する樹脂を含有する樹脂組成物であって、生分解性を有する樹脂の優れた特性を損なうことなく、ガスバリア性が向上し、経時にブリードアウトなどが生じることのない、柔軟性の改良された樹脂組成物の出現が望まれていた。

本発明者は、このような状況に鑑みて銳意研究した結果、生分解性を有する脂肪族ポリエステルと、特定のポリアルキレンカーボネートとからなる樹脂が、生分解性を有し、かつ、柔軟性などの特性にも優れることを見出して本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】

本発明は、生分解性を有する脂肪族ポリエステルが本来有している優れた分解性に加え、柔軟性、透明性、耐熱性およびガスバリア性に優れた樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0008】

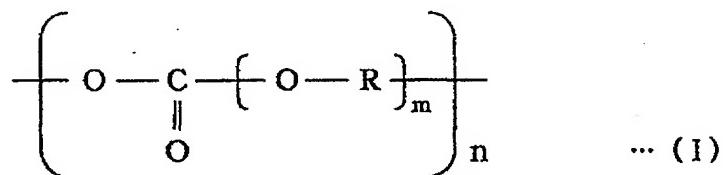
【発明の概要】

本発明の樹脂組成物は、

- (A) 生分解性を有する脂肪族ポリエステル：5～95重量部と
 (B) 下記式(I)で表されるポリアルキレンカーボネート：95～5重量部（
 ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする）と
 からなることを特徴としている。

【0009】

【化3】

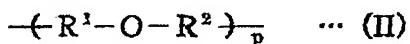


【0010】

[Rは、エチレン基、プロピレン基および一般式(II)

【0011】

【化4】



【0012】

（ただし、R¹およびR²は、同一または異なる炭素数2～6個のアルキレン基を表し、pは1～15の整数を表す）

で表される基から選ばれる少なくとも1種の基であり、

mは、1～15の整数を表し、

nは、3～15, 000の整数を表す。】

このような本発明の樹脂組成物は、生分解性を有する脂肪族ポリエステル(A)が、脂肪族ヒドロキシカルボン酸の重合体であることも好ましく、ポリ乳酸系樹脂であることも好ましい。

【0013】

【発明の具体的説明】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の樹脂組成物は、(A) 生分解性を有する脂肪族ポリエステルと、(B) ポリアルキレンカーボネートとを含有する。まずはこれらの各成分について説明する。

【0014】

(A) 生分解性を有する脂肪族ポリエステル

本発明で用いる生分解性を有する脂肪族ポリエステル(A)としては、主として、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族多価アルコール、脂肪族多塩基酸から構成されるポリエステルであって、生分解性が認められるものであればどのような構造であってもよく、いずれも好適に使用することができる。本発明において、生分解性を有するとは、たとえば、ISO14855 (JISK6953) 「制御されたコンポスト条件下の好気的究極生分解度および崩壊度の求め方」において、生分解することが認められるものをいい、該求め方において半年以内に60%以上分解するものがより好ましい。

【0015】

本発明で用いられる脂肪族ポリエステル(A)を構成することのできるヒドロキシカルボン酸類の具体例としては、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等を挙げることができる、さらに、ヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、たとえば、グリコール酸の2量体であるグリコライドやラクタイドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルである ϵ -カプロラクトンを挙げることができる。

【0016】

また、本発明で用いられる脂肪族ポリエステル(A)を構成することのできる脂肪族多価アルコールの具体例としては、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリ

コール、ポリテトラメチレンジリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、等が挙げられる。

【0017】

さらに、本発明で用いられる脂肪族ポリエステル（A）を構成することのできる脂肪族多塩基酸の具体例としては、たとえば、コハク酸、シユウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸ドデカン二酸等が挙げられる。

これらのヒドロキシカルボン酸、脂肪族多価アルコールおよび脂肪族多塩基酸は、単独で又は二種以上の組合せで使用することができる。このような組み合わせからなる脂肪族ポリエステルとしては、具体的には、たとえば、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリヒドロキ酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンサクシネートアジペートなどが挙げられる。

【0018】

これらの中では、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリヒドロキシ酸などのポリヒドロキシカルボン酸が好ましく、ポリ乳酸系樹脂がより好ましい。

＜ポリ乳酸系樹脂＞

本発明において、生分解性を有する脂肪族ポリエステル（A）として用いることのできるポリ乳酸系樹脂としては、ポリ乳酸、乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体や乳酸-脂肪族多価アルコール-脂肪族多塩基酸共重合体等のコポリ乳酸、及び、ポリ乳酸及び乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体や乳酸-脂肪族多価アルコール-脂肪族多塩基酸共重合体の混合物等のポリマーブレンドやポリマークロイ等が含まれる。

【0019】

ポリ乳酸系樹脂の原料としては、乳酸類及びヒドロキシカルボン酸類、脂肪族多価アルコール類、脂肪族多塩基酸類等が用いられる。

乳酸類の具体例としては、たとえば、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそ

これらの混合物、又は、乳酸の環状2量体であるラクタイドを挙げることができる。

【0020】

また、乳酸類と併用できるヒドロキシカルボン酸類の具体例としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカルボン酸を挙げることができ、さらに、ヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、たとえば、グリコール酸の2量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルである ϵ -カプロラクトンを挙げることができる。

【0021】

また、乳酸類と併用できる脂肪族多価アルコールの具体例としては、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール等が挙げられる。

【0022】

また、乳酸類と併用できる脂肪族多塩基酸の具体例としては、たとえば、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸ドデカン二酸、フェニルコハク酸、1, 4-フェニレノンジ酢酸等が挙げられる。

これらは、単独で又は二種以上組合わせて使用することができる。

【0023】

本発明において用いることができるポリ乳酸系樹脂の態様としては、以下の①～④のようなものが挙げられる。

- ① 乳酸ホモポリマー。
- ② 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸。

③ 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸。

④ 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸。

【0024】

ここで、コポリ乳酸は、ランダム共重合体であっても、ブロック重合体であっても、両者の混合物であってもよい。

本発明において好ましく用いることができるコポリ乳酸の態様は、たとえば、以下のようなものが挙げられる。

① 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のカプロン酸から生成した乳酸ブロック共重合体。

② 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の1,4-ブantanジオールとコハク酸から生成した乳酸ブロック共重合体。

③ 50重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50重量%以下のポリカプロン酸セグメントからなるブロック共重合体。

④ 50重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50重量%以下のポリブチレンサクシネートセグメントからなるブロック共重合体。

【0025】

本発明において、ポリ乳酸系樹脂としては、乳酸ホモポリマー、ポリ乳酸セグメントとポリブチレンサクシネートセグメント及び／又はポリカプロン酸セグメントを有するブロックコポリマーを、特に好適に用いることができる。

本発明で好ましく用いられるポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量(M_w)や分子量分布は、実質的に、成形加工が可能であれば特に制限されない。

【0026】

本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂の分子量は、実質的に充分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量(M_w)として、1~50万が好ましく、3~40万がより好ましく、5~30万がさらに好ましい。一般的には、重量平均分子量(M_w)が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が50万を越える場合、取扱困難となったり、

不経済となったりする場合がある。

【0027】

これらの態様のポリ乳酸は、単独で用いることもできるし、任意の2種類以上の組合せで用いることもできる。

〈ポリ乳酸系樹脂の製造方法〉

本発明において、生分解性を有する脂肪族ポリエステル（A）として好ましく使用されるポリ乳酸系樹脂の製造方法は、特に限定されるものではないが、具体的にはたとえば以下の方法などを挙げることができる。

- ① 乳酸又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸類の混合物を原料として、直接脱水重縮合する方法（たとえば、特開平6-65360号に開示されている製造方法）。
- ② 乳酸の環状二量体（ラクタイド）を溶融重合する間接重合法（たとえば、米国特許第2, 758, 987号に開示されている製造方法）。
- ③ 上記乳酸類やヒドロキシカルボン酸類の環状2量体、たとえば、ラクタイドやグリコライド、あるいはε-カプロラクトンのような環状エステル中間体を、触媒の存在下、溶融重合する開環重合法（米国特許第4, 057, 537号）、用いて開環重合させる方法。

【0028】

また、ポリ乳酸系樹脂を製造するにあたり、グリセリン、トリメチロールプロパンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類と、一部共重合させてもよく、ジイソシアネート等のような結合剤（高分子鎖延長剤）を用いて分子量を上げてもよい。

【0029】

原料を直接脱水重縮合してポリ乳酸系樹脂を製造する場合には、原料である乳酸類又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸類を、好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは共沸により留出した溶媒から水を除き実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合することにより、本発明に適した強度を持つ高分子量のポリ乳酸系樹脂を得

ることができる。

【0030】

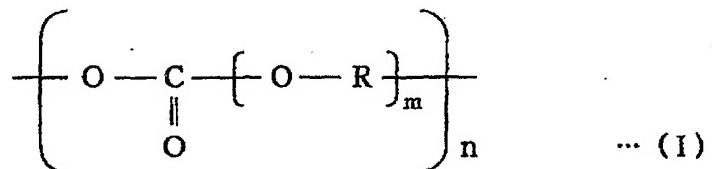
本発明においては、ポリ乳酸を重合する際の単量体系における乳酸成分の含有量は、50重量%以上であり、60重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、80重量%以上がさらに好ましい。

ポリアルキレンカーボネート（B）

本発明におけるポリアルキレンカーボネート（B）は、下記式（I）で表される。

【0031】

【化5】

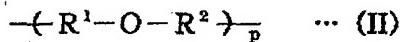


【0032】

[Rは、エチレン基、プロピレン基および一般式（II）]

【0033】

【化6】



【0034】

(ただし、R¹およびR²は、同一または異なる炭素数2～6個のアルキレン基を表し、pは1～15の整数を表す)

で表される基から選ばれる少なくとも1種の基であり、

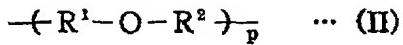
mは、1～15、好ましくは1～10の整数を表し、

nは、3～15、000、好ましくは10～10,000の整数を表す。]

ここで、一般式（II）

【0035】

【化7】



【0036】

で表される基としては、 p が1～2の整数で表される基が好ましく、具体的には、 $p=1$ の3-オキサペンタニレン、3-オキサヘキサニレン、3-オキサヘプタニレン、3-オキサー-1-メチルペンタニレン、3-オキサー-1-メチルヘキサニレン基等が好ましい。

また、本発明で用いるポリアルキレンカーボネート（B）は、上記式（I）においてRで表されるアルキレン基として、エチレン基、プロピレン基および上記一般式（II）で示される基以外に、本発明の特性を損なわない範囲内で、好ましくはアルキレン基の20モル%以下の範囲内で、他のアルキレン基を含有しても良い。アルキレン基としては、メチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ドデカメチレン、エチルエチレン、1,2-ジメチルエチレン、1,1-ジメチルエチレン、プロピルエチレン、1-エチル-2-メチルエチレン、ブチルエチレン、ペンチルエチレン、ヘキシルエチレン、オクチルエチレンなどの飽和脂肪族基、1,2-シクロペンチレン、1,3-シクロベンチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキサンジメチレン、1,4シクロヘキサンジメチレン、シクロヘキシルエチレンなどの脂環族基、ビニルエチレン、アリルエチレン、イソプロペニルエチレンなどの不飽和脂肪族基が挙げられる。また、スチレン、ベンジルエチレン、m-フェニレン、p-フェニレン、4,4'-ジフェニレン、4,4'-ビスフェニレン-2,2-プロパン、4,4'-ビスフェニレン-スルホン、トリフルオロメチルエチレンなどの芳香族やヘテロ元素を含有する基を含有してもよい。

【0037】

本発明で用いるポリアルキレンカーボネート（B）としては、特に、上記式（I）においてRで表されるアルキレン基の80モル%以上がエチレン基で構成されていることが好ましく、90モル%以上がエチレン基で構成されていることが

特に好ましい。

または、上記式(I)においてRで表されるアルキレン基の80モル%以上が、エチレン基とプロピレン基で構成されていることが好ましく、90モル%以上がエチレン基とプロピレン基で構成されていることが好ましい。

【0038】

または、上記式(I)においてRで表されるアルキレン基の80モル%以上が、エチレン基とトリメチレン基で構成されていることが好ましく、90モル%以上がエチレン基とトリメチレン基で構成されていることが好ましい。

本発明で用いるポリアルキレンカーボネット(B)の分子量は、特に制限はないが、一般的には、重量平均分子量として、500～100万であることが好ましく、2000～50万であることがより好ましく、5000～30万であることが特に好ましい。分子量はGPCなど公知の方法で求めることができる。

【0039】

また、本発明で用いるポリアルキレンカーボネット(B)は、ガラス転移温度が40℃以下であることが好ましい。ガラス転移温度が低いと、樹脂組成物に柔軟性や耐衝撃性を付与できるため好ましい。なお、本発明においてガラス転移温度は、通常のDSC(示差走査熱量計)にて昇温速度10℃/分で観測される温度をいう。

〈ポリアルキレンカーボネット(B)の製造方法〉

本発明で用いるポリアルキレンカーボネット(B)は、いかなる方法で製造されたものであってもよく、特に限定されるものではないが、代表的な製造方法としては、①炭酸ジメチルなどの炭酸エステルとグリコールとのエステル交換により行う方法、②グリコールとホスゲンを反応させる方法、③環状カーボネットを開環させる方法、④エポキシドと炭酸ガスを亜鉛含有固体触媒成分下に共重合させる方法(特許第2571269号、特許第2693584号)などが挙げられ、所望の分子構造などにより適宜選択して製造することができる。

【0040】

樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、

- (A) 生分解性を有する脂肪族ポリエステル：5～95重量部と
(B) 上述の式(I)で表されるポリアルキレンカーボネート：95～5重量部
(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)とからなる。

【0041】

本発明の樹脂組成物では、このうち特に、ポリ乳酸系樹脂などの脂肪族ポリエステル(A)は10～95重量部含有することが好ましく、20～85重量部含有することがより好ましく、30～80重量部含有することが特に好ましい。また、ポリアルキレンカーボネート(B)は、90～5重量部含有することが好ましく、80～15重量部含有することがより好ましく、70～20重量部含有することが特に好ましい。

【0042】

このような本発明の樹脂組成物は、(A)成分が脂肪族ヒドロキシカルボン酸の重合体であることが好ましく、ポリ乳酸系樹脂であることがより好ましい。(A)成分が、ポリ乳酸系樹脂である場合には、(A)成分と(B)成分とがこのような範囲であると、ポリ乳酸の特徴である透明性、耐熱性を損なうことなく、柔軟性が付与され、さらにはガスバリア性も向上するため好ましい。

【0043】

本発明に係る樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、上述の(A)成分および(B)成分以外の樹脂を少量含有していてもよく、また、目的に応じて、各種安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、内部離型剤、滑剤、可塑剤、有機フィラー、無機フィラー、顔料、顔料分散剤などを含有していてもよい。

＜樹脂組成物の製造方法＞

本発明の樹脂組成物は、その製造方法を特に限定するものではなく、通常熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物を製造する場合の公知の製造方法を適宜採用することができる。

【0044】

具体的には、たとえば、上述したポリ乳酸系樹脂などの脂肪族ポリエステル(A)と、上述したポリアルキレンカーボネート(B)とを、高速攪拌機または低速攪拌機などを用いて均一混合した後、充分な混練能力のある一軸あるいは多軸

の押出機で溶融混練する方法を採用することができる。また、たとえば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等で各原料を固体状で混合させたり、さらに押出機等を用いてポリマーを溶融させながら混練させる方法を用いることもできる。さらには、減圧装置、攪拌装置を備えた反応容器中で、加熱溶解し、常圧あるいは減圧下で混練させる方法を用いることもできる。

【0045】

上記のような方法で製造された樹脂組成物は、ペレット、棒状、粉末などどのような形状であってもよいが、ペレットの形状で取り出されるのが好ましい。

さらに、得られた樹脂組成物を固相重合することもできる。固相重合では、樹脂組成物中の揮発性低分子を除去し、分子量を向上させることができる。固相重合の方法としては、充分に十分に予備乾燥を行った樹脂組成物のペレットを、60～120℃の温度範囲で10～180分間、窒素ガスなどの不活性気流下に保持し、結晶化させ、次いで、90～150℃の温度範囲で、0.5～200時間、窒素ガスなどの不活性気流下あるいは減圧下に保持することにより行うことができる。

【0046】

本発明に係る樹脂組成物には、目的に応じて、各種安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、内部離型剤、滑剤、可塑剤、有機フィラー、無機フィラー、顔料、顔料分散剤などを添加することができる。これらを適宜添加することで、所望の物性を有する成形品、フィルム、シートフィラメント、糸、テキスタイル等の加工品を製造することができる。

【0047】

また、本発明の樹脂組成物から得られる成形品やフィルム、シート、フィラメント、糸、テキスタイル等の加工品を熱処理及び／又は延伸すると、高い透明性、可撓性及び耐熱性を併せ有する高性能加工製品を得ることができる。延伸、熱処理条件（温度、温度変化・履歴、倍率、時間等）は、所望の特性・性状を有する糸とすれば、特に制限されない。

【0048】

延伸条件は、通常、分解性高分子の種類、熱的性質、分子量等を考慮して、適

宜、設定することができる。延伸温度は、通常、分解性高分子のガラス転移温度以上、融点以下の温度範囲内から選択され、たとえば樹脂組成物に占めるポリ乳酸系樹脂の比率が相対的に高い場合は、通常60～160℃、好ましくは60～100℃程度であるのが望ましい。延伸倍率は、一般的には、2～20倍が好ましく、4～15倍がより好ましい。

【0049】

熱処理温度は、一般に延伸温度より高い温度が選択され、たとえば、樹脂組成物に占めるポリ乳酸系樹脂の比率が相対的に高い場合には、通常80～160℃、好ましくは120～150℃程度であるのが望ましい。熱処理は、連続操作でも回分操作でもよい。

たとえば、本発明の樹脂組成物から得られるフィルムを熱処理する場合には、熱処理条件を適宜選択することにより、Haze（曇度）が10%以下、伸びが20%以上、120℃で10分加熱後も変形しないという性能を有する高性能フィルムを容易に作成することできる。このようにして、本発明の樹脂組成物から得られるフィルムを熱処理及び又は延伸することにより、高い透明性及び可撓性に加え、ポリ乳酸熱処理フィルムやポリカプロラクトンあるいはポリブチレンサクシネート熱処理フィルムでは得ることができなかった顕著に高い耐熱性を付与することができる。

【0050】

本発明に係る成形前の樹脂組成物の形状は、通常、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。本発明に係る樹脂組成物を混合機で均一にして、通常の成形条件で射出成形、ブロー成形、圧縮成形等に供することができる。

〈樹脂組成物の成形加工〉

本発明に係る樹脂組成物は、押出成形、射出成形、カレンダー成形、ブロー成形、バルーン成形等の成形加工に好適な材料である。

【0051】

以下に、本発明に係る耐熱性を有する成形加工品の製造方法を説明する。

① 押出成形

押出成形においては、本発明に係る樹脂組成物を、一般的なTダイ押出成形機

で成形することにより、フィルムやシートを成形することができる。

② 射出成形

射出成形においては、本発明に係る樹脂組成物のペレットを溶融軟化させて、室温以下（-10～20℃）に保持した金型に充填して、成形サイクル20～35秒で成形物が得られる。

【0052】

③ ブロー成形（射出ブロー成形、延伸ブロー成形、ダイレクトブロー成形）
たとえば、射出ブロー成形においては、本発明に係る樹脂組成物のペレットを、一般的な射出ブロー成形機で溶融して金型に充填することにより、予備成形体を得る。得られた予備成形体をオープン（加熱炉）中で再加熱した後に、室温以下（-10～20℃）に保持された金型内に入れて、圧力空気を送出してブローすることによりブローボトルを成形することができる。

【0053】

④ 真空成形・真空圧空成形

上記①の押出成形と同様の方法により成形したフィルムやシートを、予備成形体とする。得られた予備成形体を加熱して、一旦、軟化させた後、一般的な真空成形機を用いて、室温以下（-10～20℃）に保持された金型内で、真空成形、又は、真空圧空成形することにより、成形物を成形することができる。

【0054】

＜樹脂組成物の用途＞

本発明の樹脂組成物は、上述した種々の成形加工方法により成形することができ、特に限定されることなく様々な用途に好適に使用することができる。たとえば、本発明の樹脂組成物を成形して、ボールペン・シャープペンシル・鉛筆等の筆記用具の部材、歯ブラシ、ステーショナリーの部材、ゴルフ用ティー、始球式用発煙ゴルフボール用部材、経口医薬品用カプセル、肛門・腫瘍用座薬用担体、皮膚・粘膜用貼付剤用担体、農薬用カプセル、肥料用カプセル、種苗用カプセル、コンポスト、釣り糸用糸巻き、釣り用浮き、漁業用擬餌、ルアー、漁業用ブイ、狩猟用デコイ、狩猟用散弾カプセル、食器等のキャンプ用品、釘、杭、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材、ブロック等として好適に使用することができる。

【0055】

また、本発明の樹脂組成物は、フィルム、通気性フィルムやシートの製造に好適な材料である。本発明の樹脂組成物を含むフィルム、通気性フィルム又はシートは、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポストバッグ、セメント袋、肥料袋、食品・菓子包装用フィルム、食品用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、温室用フィルム、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フロッピーディスク包装用フィルム、フェンス、海洋用・河川用・湖沼用オイルフェンス、粘着テープ、テープ、結束材、防水シート、かさ、テント、土嚢用袋、セメント袋、肥料用袋等として好適に使用することができる。

【0056】

本発明の樹脂組成物から製造された成形物、フィルム、通気性フィルム、又はシート等には、カレンダー法、押し出し法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、凸版法、凹版法、ドクターブレード法、浸漬法、スプレー法、エアブラシ法、静電塗装法等の公知の後処理工程又は仕上工程を、目的に応じ、採用することができる。

【0057】

また、本発明の樹脂組成物から製造されたフィルム又はシートは、紙や他のポリマー等、他の材質のシートと、ラミネートや貼り合わせ等により、多層構造の積層体とすることもできる。

さらに、本発明の樹脂組成物は、柔軟性を有しており、発泡体としても好適に使用できる。本発明の樹脂組成物によって製造できる発泡体は、たとえば、弁当箱、食器、コンビニエンスストアで販売されるような弁当や惣菜の容器、カップラーメンのカップ、飲料の自動販売機で使用されるようなカップ、鮮魚・精肉・青果・豆腐・惣菜等の食料品用の容器やトレイ、鮮魚市場で使用されるようなトロバコ、牛乳、ヨーグルト、乳酸菌飲料等の乳製品用の容器、炭酸飲料・清涼飲料等の容器、ビール・ウィスキー等の酒類ドリンク用の容器、化粧品容器、洗剤容器、漂白剤容器、保冷箱、植木鉢、テープ、テレビやステレオ等の家庭電化製品の輸送時に使用するための緩衝材、コンピューター・プリンター・時計等の精密機械の輸送時に使用するための緩衝材、カメラ・眼鏡・顕微鏡・望遠鏡等の光

学機械の輸送時に使用するための緩衝材、ガラス・陶磁器等の窓業製品の輸送時に使用するための緩衝材、遮光材、断熱材、防音材等としても好適に使用することができる。

【0058】

また、本発明の樹脂組成物を含む発泡体は、医療用又は衛生用に好適に用いることができる。たとえば、包帯、皮膚・粘膜用貼付剤用担体、三角巾、絆創膏、タオル、使い捨てタオル、使い捨て濡れタオル、おしぶり、雑巾、ティッシュ、清浄用・消毒用ぬれティッシュ、あかちゃんのおしりふき用ぬれティッシュ、使い捨ておむつ、生理用・おりもの用ナプキン、生理用タンポン、手術用・出産用血液吸収用タンポン、衛生用カバーストック材、滅菌バッグ等に好適に用いることができる。

【0059】

これら医療用又は衛生用の製品は、加熱や蒸気による滅菌、エチレンオキサイドガスによる滅菌、過酸化水素水やオゾンによる滅菌、紫外線や電磁波の照射による滅菌、ガンマ線等の放射線の照射による滅菌、エタノールや塩化ベンザルコニウム等の殺菌剤等を用いた公知・公用の方法により滅菌、殺菌又は消毒のうえ、無菌包装をすることができる。また、HEPAフィルターにより超清浄空気を層流で供給できるクリーンベンチやクリーンルームの中に、工程を設置することにより、無菌状態及び又はエンドトキシン・フリーの状態で製品を製造、包装することもできる。

【0060】

さらに、本発明の樹脂組成物を含む発泡体は、農業、漁業、林業、工業、建設土木業、運輸交通業を包含する一般産業用途及びレジャー、スポーツを包含するレクリエーション用途に好適に用いることができる。たとえば、農業用寒冷紗、オイル吸収材、軟弱地盤補強材、人工皮革、フロッピーディスクの裏地、土嚢用袋、断熱材、防音材、クッション材、ベッド・椅子等の家具用クッション材、床用クッション材、包装材、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材等として好適に用いることができる。

【0061】

本発明の樹脂組成物は、製糸条件、紡績条件、編織条件、後処理条件、染色条件、加工条件を、目的に応じて適宜設定することにより、所望の太さ、断面形状、織度（テックス、デニール、番手等）、引っ張り強さ及び伸び率、結束強さ、耐熱性、捲縮度、吸水性、吸油性、嵩高さ、腰の強さ、風合い等の物性や特性を有する糸やテキスタイルに加工することができる。

【0062】

本発明の樹脂組成物を加工して得られる糸は、モノフィラメント、マルチフィラメント、ステープルファイバー（スフ）、トウ、ハイバルクスフ、ハイバルクトウ、紡績糸、混紡糸、加工糸、仮撚糸、異形断面糸、中空糸、コンジュゲート糸、POY（部分配向糸）、DTY（延伸加工糸）、POY-DTY、スライバー等をも包含する。また、本発明の樹脂組成物を加工して得られるテキスタイルは織布、編物、不織布、紐や縄を含む組物、綿状ハイバルクスフ、スライバー、多孔質スポンジ、フェルト、紙、網等の纖維構造体と認識されるもの一般を包含する。

【0063】

したがって、本発明の樹脂組成物を加工して得られるテキスタイルは、一般衣料用又は医療用衣料用の外衣、作業衣、手術着、ねまき、下着、肌着、裏地、帽子、マスク、包帯、三角巾、ソックス、婦人用ストッキング、婦人用ファンデーション（ブラジャー、ショーツ等）、パンスト、タイツ、靴下、軍足、手袋、軍手、タオル、ガーゼ、手拭い、カーペット、マット、カーテン、壁紙、衣服芯材、自動車用内装材、マットレス、袋、風呂敷、寝具、布団綿、枕カバー、毛布、シーツ、防寒着用断熱材、レース、テープ、合成又は人工の人造皮革、合成又は人工の人造ファー、合成又は人工の人造スウェード、合成又は人工の人造レザー、綿状パイプ等に好適に用いることができる。

【0064】

また、本発明の樹脂組成物を加工して得られるテキスタイルは、医療用又は衛生用に好適に用いることができる。たとえば、外科手術用縫合糸、包帯、三角巾、絆創膏、タオル、使い捨てタオル、使い捨て濡れタオル、営業用ロールタオル、おしづり、雑巾、ティッシュ、清浄用・消毒用ぬれティッシュ、あかちゃん

んのおしりふき用ぬれティッシュ、使い捨ておむつ、消毒綿、生理用・おりもの用ナプキン、生理用タンポン、アンダーパッド、手術用・出産用血液吸収用タンポン、衛生用カバーストック材、滅菌バッグ、生ゴミ用ネット、ゴミ袋等に好適に用いることができる。

【0065】

これら医療用又は衛生用の製品は、上記発泡体の場合と同様の方法により、滅菌、殺菌又は消毒のうえ、無菌包装をすることができる。また、上記発泡体の場合と同様の方法により、無菌状態及び又はエンドトキシン・フリーの状態で製品を製造、包装することもできる。

さらに本発明の樹脂組成物を加工して得られるテキスタイルは、農業、漁業、林業、工業、建設土木業、運輸交通業を包含する一般産業用途及びレジャー、スポーツを包含するレクリエーション用途に好適に用いることができる。たとえば、農業用寒冷紗、防虫防鳥網、ふるい、釣り糸、漁網、投網、延縄、オイル吸収材、網、ロープ、ザイル、セイル（帆布）、幌、ターポリン、タイコン、コンテナバッグ、産業用通い袋、セメント袋、肥料袋、濾過材、埋立工事用透水布、軟弱地盤補強用布、人工皮革、製紙用フェルト、フロッピーディスクの裏地、テント、土嚢用袋、植林用ネット、断熱材、防音材、遮光材、衝撃緩衝材、クッション材、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材、ネット状パイプ、土木建築用水抜きパイプ等として好適に用いることができる。

【0066】

【発明の効果】

本発明によれば、生分解性を有し、かつ透明性、柔軟性、ガスバリア性を有し、経時にブリードアウトが生じることのない優れた樹脂組成物を提供することができる。また、本発明に係る樹脂組成物は、成形性に優れるものであって、種々の成形加工法により様々な成形加工品に成形して用いることができ、得られた成形加工品は、使用後廃棄する際に自然環境下で良好な生分解性を示す。

【0067】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら

の実施例に限定されるものではない。

なお、樹脂組成物等の物性の測定および評価は以下の方法に従って行った。

① ガラス転移温度 (T_g)

示差走査型熱量計 Pyris-I型（パーキンエルマー社製）を用いて測定した。あらかじめよく乾燥させた樹脂から試料をサンプルパンに 10 mg 秤量し、ヘリウム雰囲気中、室温から 200°Cまで昇温（昇温速度 320°C/分）して 200°Cで 10 分間保持した後、-100°Cまで急冷（降温速度 320°C/分）して -100°Cで 10 分間保持し、次いで 200°Cまでの昇温（昇温速度 = 10°C/分）過程で測定を行った。付属の解析ソフトでガラス転移温度を求めた。

② 透明性（ヘイズ値）

所定の方法で得た厚さ 100 μm のプレスフィルムについて、23°C、相対湿度 50% の条件中に 3 日間放置した後、ヘイズメーター（日本電色工業（株）製）を用いて、ヘイズを測定した。なお、ヘイズ値が小さいほど透明性に優れることがわかる。

③ 柔軟性（ヤング率）

所定の方法で得た厚さ 0.5 mm のプレスシートについて、23°C、相対湿度 50% の条件中に 3 日間放置した後、ダンベル型の試料を切り出し、引張試験機インストロン 4501（インストロン社製）を用い、23°C、相対湿度 50% の条件下で、ひずみ速度 100%/分の条件で引張試験を行い、ヤング率を求めた。なお、ヤング率が小さいほど柔軟性が大きいことがわかる。

④ 耐熱性の評価

所定の条件で成形された厚さ 100 μm のフィルムから、幅 2 mm、長さ 2 cm の短冊状の試料を切り出し、TMA（セイコー電子工業（株）製）を用い、0.1 MPa の応力をかけ、窒素気流下、毎分 2°C/min. の昇温条件でクリープ試験を実施し、10% 以上の歪みになった温度で耐熱性を評価した。評価基準は以下のとおりである。

○ : 140°C を越える、△ : 140 ~ 100°C、× : 100°C 未満

⑤ ガスバリア性（炭酸ガス透過係数）

所定の方法で得た厚さ 100 μm のフィルムについて、炭酸ガス透過性の評価

を行った。25℃における炭酸ガス透過係数をガス透過率測定装置GPM-250（ジーエルサイエンス社製）を用いて測定した。なお、透過係数の値が小さいほど、ガスバリア性に優れることがわかる。

⑥ 分解性の評価

500μm厚、3cm×3cmのシートを作成し、これを温度58℃、水分量60重量%の堆肥（成分；糞殻、生ゴミ、鶏糞、屎尿等）中に埋設し、分解性を観察した。

○；180日以内に分解

×；分解しない

【0068】

【実施例1】

ポリ乳酸（三井化学製、レイシア、H-100）70重量部と、ポリエチレンカーボネート（測定されたガラス転移温度13℃）30重量部とを攪拌装置、留出管を装備したガラス製反応器に仕込んだ。留出管は真空ポンプと減圧調整器からなる真空装置に接続されており、蒸発物を留去可能な構造となっている。

【0069】

まず、反応器を120℃に加熱し、1Torrの減圧にして、4時間保持し、樹脂中の水分を除去した。次いで、常圧に戻し210℃まで系を昇温した後、50Torrの窒素雰囲気下で1時間30程混合した。その後、系内を常圧に戻し、樹脂組成物（A1）を取り出した。

次いで、樹脂組成物（A1）をよく乾燥させ、2枚の真鍮板、アルミ板および離型フィルムの間に所定量はさみ、200℃で溶融させ、10MPaで1分間圧縮したのち、0℃の温度に設定した圧縮成形機で再び10MPaで圧縮冷却し、厚さ0.5mmのシートおよび厚さ100μmのフィルムを成形した。成形したシート、フィルムについて透明性、柔軟性、耐熱性、ガスバリア性について評価を行った。結果を表1に示す。

【0070】

【実施例2】

実施例1において、ポリ乳酸およびポリエチレンカーボネートの配合量を、ポ

リ乳酸60重量部、ポリエチレンカーボネート40重量部としたことの他は、実施例1と同様にして樹脂組成物(A2)を得た。次いでこれを実施例1と同様に成形し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0071】

【実施例3】

実施例1において、ポリ乳酸およびポリエチレンカーボネートの配合量を、ポリ乳酸50重量部、ポリエチレンカーボネート50重量部としたことの他は、実施例1と同様にして樹脂組成物(A3)を得た。次いでこれを実施例1と同様に成形し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0072】

【実施例4】

実施例1において、ポリ乳酸およびポリエチレンカーボネートの配合量を、ポリ乳酸40重量部、ポリエチレンカーボネート60重量部としたことの他は、実施例1と同様にして樹脂組成物(A4)を得た。次いでこれを実施例1と同様に成形し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0073】

【実施例5】

実施例1で用いたのと同じポリ乳酸70重量部と、実施例1で用いたのと同じポリエチレンカーボネート30重量部とを、真空乾燥機で室温で48時間乾燥させたのち、シリンドラ温度を200℃に設定したラボプラスミル(東洋精機(株)製)を用い、15分間樹脂を混合樹脂組成物(A5)を得た。次いでこれを実施例1と同様に成形し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0074】

【比較例1】

実施例1で用いたのと同じポリ乳酸100重量部のみを用い、実施例1と同様に成形、評価を行った。結果を表1に示す。

【0075】

【比較例2】

実施例1において、ポリ乳酸70重量部と、ポリエチレンカーボネートの代わ

りにポリカプロラクトン（セルグリーン RH-7；ダイセル化学（株）製）30重量部とを、実施例1と同様の方法で混合し樹脂組成物（B1）を得た。次いでこれを実施例1と同様に成形し、評価を行った。結果を表1に示す。柔軟性には優れるものの、透明性は低く、ガスバリア性も低いものであった。

【0076】

【比較例3】

実施例1で用いたのと同じポリエチレンカーボネート100重量部のみを用い、実施例1と同様に成形し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	比較 例1	比較 例2	比較 例3
PLA ^{*1} (重量部)	70	60	50	40	70	100	70	0
P E C ^{*2} (重量部)	30	40	50	60	30	0	0	100
P CL ^{*3} (重量部)	0	0	0	0	0	0	30	0
混合方法 ^{*4}	A法	A法	A法	A法	B法	—	A法	—
透明性 Haze (%)	3	7	8	9	8	3	62	4
柔軟性 (MPa)	1890	1520	1180	660	1870	2650	1820	40
耐熱性	○	○	○	△	○	○	○	×
ガスバリア性 PCO ₂ (cc mm/m ² day)	60	44	25	18	63	90	250	4.2
分解性	○	○	○	○	○	○	○	○

*1 PLA：ポリ乳酸

*2 P E C：ポリエチレンカーボネート

*3 P CL：ポリカプロラクトン

*4 (混合方法)

A法：反応容器中で1時間30分混合

B法：ラボプラストミルで15分間混合

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 本発明の樹脂組成物は、

- (A) 生分解性を有する脂肪族ポリエステル：5～95重量部と
- (B) 特定のポリアルキレンカーボネート：95～5重量部（ただし、(A) と(B) の合計を100重量部とする）とからなることを特徴としている。

【効果】 本発明によれば、生分解性を有し、かつ透明性、柔軟性、ガスバリア性を有し、経時的にブリードアウトが生じることのない優れた樹脂組成物を提供することができる。また、本発明に係る樹脂組成物は、成形性に優れるものであって、種々の成形加工法により様々な成形加工品に成形して用いることができ、得られた成形加工品は、使用後廃棄する際に自然環境下で良好な生分解性を示す。

【選択図】 なし

特2000-234182

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 三井化学株式会社